

**LOW POLYMERIZATION OF ALPHA-OLEFIN****Publication number:** JP7017878**Publication date:** 1995-01-20**Inventor:** TANAKA EIJI; URATA HISAO; OSHIKI TOSHIYUKI;  
AOSHIMA NORIYUKI**Applicant:** MITSUBISHI CHEM CORP**Classification:**

**- international:** C07B61/00; C07C2/30; C07C2/32; C07C11/107;  
C08F2/00; C08F2/04; C08F2/06; C08F2/38; C08F4/60;  
C08F4/69; C08F10/00; C10G50/00; C07B61/00;  
C07B61/00; C07C2/00; C07C11/00; C08F2/00;  
C08F2/04; C08F2/38; C08F4/00; C08F10/00;  
C10G50/00; C07B61/00; (IPC1-7): C07B61/00;  
C07C11/107; C07C2/30; C07C2/32; C08F2/00;  
C08F2/06; C08F4/69; C08F10/00; C10G50/00

**- European:****Application number:** JP19930163589 19930701**Priority number(s):** JP19930163589 19930701

Report a data error here

**Abstract of JP7017878**

**PURPOSE:**To provide low polymerization method capable of selectively obtaining a product mainly consisting of trimer, especially 1-hexene in a high yield and suppressing the production of polymer having high molecular weight in a low polymerization of alpha-olefin, especially ethylene.

**CONSTITUTION:**This low polymerization of alpha-olefin is carried out with the use of chromium catalyst consisting of chromium salt, amine and alkylaluminum compound. The low polymerization of alpha-olefin is carried out by using a hydrocarbon as a solvent and further an aromatic hydrocarbon compound having less than 2 of aliphatic hydrocarbon substitution group is used in the range of <=40% of a feed solution of this low polymerization.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-17878

(43) 公開日 平成7年(1995)1月20日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 11/107		9280-4H		
		2/30		
		2/32		
C 0 8 F 2/00	MDA			
	MAW			

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平5-163589	(71) 出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22) 出願日	平成5年(1993)7月1日	(72) 発明者	田中 栄司 岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化成株式会社水島工場内
		(72) 発明者	浦田 尚男 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	押木 俊之 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社総合研究所内
		(74) 代理人	弁理士 長谷川 曉司
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】  $\alpha$ -オレフィンの低重合方法

(57) 【要約】

【構成】 クロム塩、アミン、およびアルキルアルミニウム化合物からなるクロム触媒を用いて $\alpha$ -オレフィンを低重合する方法において、溶媒として脂肪族炭化水素を用い、2個以下の脂肪族炭化水素置換基を有する芳香族炭化水素化合物を、仕込みの溶液量の40%以下の範囲の量用いて低重合反応を行うことを特徴とする $\alpha$ -オレフィンの低重合方法。

【効果】 本発明方法によれば、 $\alpha$ -オレフィン、特にエチレンを低重合させて、選択的に三量体を主体とした生成物、特に1-ヘキセンが高収率で得られ、かつ、高分子量重合体の生成を抑制することができるため、多大な工業的利益を提供する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 クロム塩、アミン、およびアルキルアルミニウム化合物からなるクロム触媒を用いて $\alpha$ -オレフィンを低重合する方法において、溶媒として脂肪族炭化水素を用い、2個以下の脂肪族炭化水素置換基を有する芳香族炭化水素化合物を、仕込みの溶液量の40%以下の範囲の量用いて低重合反応を行うことを特徴とする $\alpha$ -オレフィンの低重合方法。

【請求項2】 アミンおよびアルキルアルミニウム化合物を含む溶液中に、 $\alpha$ -オレフィンおよびクロム塩を導入することを特徴とする請求項1に記載の $\alpha$ -オレフィンの低重合方法。

【請求項3】 クロム塩およびアミンを含む溶液中に、 $\alpha$ -オレフィンおよびアルキルアルミニウム化合物を導入することを特徴とする請求項1に記載の $\alpha$ -オレフィンの低重合方法。

【請求項4】  $\alpha$ -オレフィンがエチレンであり、主生成物が1-ヘキセンであることを特徴とする請求項1から3に記載の $\alpha$ -オレフィンの低重合方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は $\alpha$ -オレフィンの低重合方法に関するものである。より詳しくは、クロム系触媒を用いて、特にエチレンから選択的に三量体を主体とした生成物を高収率で得ることができる $\alpha$ -オレフィンの低重合方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来から、特定のクロム化合物と特定の有機アルミニウム化合物の組み合わせからなる触媒を用い、エチレン等の $\alpha$ -オレフィンを低重合することは知られている。例えば、特公昭43-18707号公報には、一般式 $MX_n$ で表されるCrを含むVIA族の遷移金属化合物とポリヒドロカルビルアルミニウムオキシドからなる触媒系により、エチレンから1-ヘキセンとポリエチレンを得る方法が記載されており、また、特開平3-128904号公報には、クロム-ピロリル結合を持つクロム含有化合物と金属アルキル又はルイス酸とを予め反応させて得られた触媒を用いて $\alpha$ -オレフィンを三量化する方法が記載されている。

【0003】一方、先に本発明者らは、クロム-ピロリル結合を持つクロム含有化合物、 $\alpha$ -オレフィン、およびアルキルアルミニウムの接触方法を規定することにより、 $\alpha$ -オレフィンの低重合反応を行う方法を提案した。この方法に従えば、特にエチレンの低重合反応により、1-ヘキセンを驚異的な高活性で得ることができる。さらに、本発明者らはクロム-ピロリル結合を有するクロム含有化合物を炭化水素を溶媒とすることで煩雑な操作なしで高収率で製造し、なおかつこれをアルキルアルミニウム化合物と組み合わせて用いることによって、 $\alpha$ -オレフィンの低重合反応、特にエチレンの三量

化反応を高活性で行い、純度の高い1-ヘキセンを生成させることのできる方法も提案した。

【0004】また、最近本発明者らは、クロム塩、アミン、 $\alpha$ -オレフィン、およびアルキルアルミニウム化合物の接触方法を規定することにより、 $\alpha$ -オレフィンの低重合反応、特にエチレンの三量化反応を行なう方法も提案した。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特公昭43-18707号公報に記載された方法では、1-ヘキセンと同時に生成するポリエチレンの量が多く、ポリエチレンの量を少なくしようとすると、全体の活性が低下するという問題があり、一方、特開平3-128904号公報に記載された方法は、高分子量重合体の生成量は少ないが、触媒活性が十分でないという問題がある。

【0006】本発明は、上記のような従来方法の持つ問題を解決し、高収率であり高選択率で工業的に有利に $\alpha$ -オレフィンの低重合物、特に1-ヘキセンを得ることを可能とする、新規な $\alpha$ -オレフィンの低重合方法を提供することを目的とするものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、かかる目的を達成すべく鋭意検討を進めた結果、クロム塩、アミン、およびアルキルアルミニウム化合物からなるクロム触媒を用いて $\alpha$ -オレフィン、とくにエチレンを低重合する方法において、溶媒として脂肪族炭化水素を用い、2個以下の脂肪族炭化水素置換基を有する芳香族炭化水素化合物を、仕込みの溶液量の40%以下の範囲の量用いて低重合反応を行うことにより、極めて高い $\alpha$ 位選択性で1-ヘキセンが生成することを見出し、本発明を完成した。

【0008】即ち、本発明の要旨は、クロム塩、アミン、およびアルキルアルミニウム化合物からなるクロム触媒を用いて $\alpha$ -オレフィンを低重合する方法において、溶媒として脂肪族炭化水素を用い、2個以下の脂肪族炭化水素置換基を有する芳香族炭化水素化合物を、仕込みの溶液量の40%以下の範囲の量用いて低重合反応を行うことを特徴とする $\alpha$ -オレフィンの低重合方法に存する。

【0009】以下、本発明をより詳細に説明する。

【0010】本発明において使用されるクロム塩は、一般式 $CrX_n$ （式中、クロムの価数は1価ないし6価であり、Xは同一、又は、相互に異なる任意の有機又は無機の基であり、nは1ないし6の整数である。）で表される。nの数としては2以上が好ましい。有機基としては、炭化水素基、カルボニル基、アルコキシ基、カルボキシル基、 $\beta$ -ジケトナート基、 $\beta$ -ケトエステル基およびアミド基等が例示される。有機基の炭素数は、通常1～30であり、炭化水素基としてはアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アラル

キル基等が挙げられる。無機基としては、ハロゲン、硝酸基、硫酸基、または酸素等が挙げられる。好ましくは、クロム塩はアルコキシ塩、カルボキシル塩、 $\beta$ -ジケトナート塩、 $\beta$ -ケトエステルのアニオンとの塩、あるいはハロゲン化物であり、具体的にはクロム(IV)tert-ブトキシド、クロム(III)アセチルアセトナート、クロム(III)トリフルオロアセチルアセトナート、クロム(II)ヘキサフルオロアセチルアセトナート、クロム(II) (2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナート)、 $\text{Cr}(\text{PhCOCHCOPh})_3$  (但しここでPhはフェニル基を示す。)、クロム(II)アセテート、クロム(III)アセテート、クロム(III)2-エチルヘキサノエート、クロム(III)ベンゾエート、クロム(III)ナフテネート、 $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COCHCOOCH}_3)_3$ 、塩化第一クロム、塩化第二クロム、臭化第一クロム、臭化第二クロム、ヨウ化第一クロム、ヨウ化第二クロム、フッ化第一クロム、フッ化第二クロム等が挙げられる。また、これらのクロム塩と電子供与体からなる錯体も用いることができる。電子供与体としては、窒素、酸素、リン、及び硫黄化合物の中から選択される。窒素含有化合物としては、ニトリル、アミン、アミド等が挙げられ、具体的には、アセトニトリル、ピリジン、ジメチルピリジン、ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、アニリン、ニトロベンゼン、テトラメチルエチレンジアミン、ジエチルアミン、イソプロピルアミン、ヘキサメチルジシラザン、ピロリドン等が挙げられる。酸素含有化合物としては、エステル、エーテル、ケトン、アルコール、アルデヒド等が挙げられ、具体的には、エチルアセテート、メチルアセテート、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、ジグリム、トリグリム、アセトン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、アセトアルデヒド等が挙げられる。リン化合物としては、ヘキサメチルフォスフォルアミド、ヘキサメチルフォスフォラストリアミド、トリエチルフォスファイト、トリブチルフォスフィンオキシド、トリエチルフォスフィン等が例示される。硫黄含有化合物としては、二硫化炭素、ジメチルスルフォキシド、テトラメチレンスルホン、チオフェン、ジメチルスルフィド等が例示される。従って、クロム塩と電子供与体からなる錯体例としては、ハロゲン化クロムのエーテル錯体、エステル錯体、ケトン錯体、アルデヒド錯体、アルコール錯体、アミン錯体、フォスフィン錯体、チオエーテル錯体等が挙げられ、具体的には、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{dioxane}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot (\text{CH}_3\text{CO}_2\text{n-C}_4\text{H}_9)$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot (\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{OH})$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OH}]$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{pyridine}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 2(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2)$ 、 $[\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{PPh}_3$ 、 $\text{CrCl}_2 \cdot$

$2\text{THF}$ 、 $\text{CrCl}_2 \cdot 2\text{pyridine}$ 、 $\text{CrCl}_2 \cdot 2[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}]$ 、 $\text{CrCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ 、 $\text{CrCl}_2 \cdot 2[\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}]$ 等が挙げられる。クロム塩としては、炭化水素溶媒に可溶な化合物がより好ましく、クロムの $\beta$ -ジケトナート塩、クロムのカルボン酸塩、クロムの $\beta$ -ケトエステルのアニオンとの塩、クロムの $\beta$ -ケトカルボン酸塩、クロムのアミド錯体、クロムのカルボニル錯体、クロムの各種シクロペンタジエニル錯体、アルキル錯体、フェニル錯体等が挙げられる。クロムの各種シクロペンタジエニル錯体、アルキル錯体、フェニル錯体等としては、 $\text{CpCrCl}_2$  (ここでCpはシクロペンタジエニル基を示す。)、 $(\text{Cp}^*\text{CrClCH}_3)_2$  (ここでCp\*はペンタメチルシクロペンタジエニル基を示す。)、 $(\text{CH}_3)_2\text{CrCl}$ 等が例示される。

【0011】また、本発明のクロム触媒であるクロム塩およびアミンの代わりに、例えばクロム-ピロリル結合を有するクロム含有化合物を用いることもできる。クロム-ピロリル結合を有するクロム含有化合物は、先に例示したクロム塩及び金属ピロリドを溶媒中で反応させることにより得られる。金属ピロリドは、ピロール、およびピロールの誘導体から誘導されるものを指し、ピロール誘導体としては、2, 5-ジメチルピロール、3, 4-ジメチルピロール、3, 4-ジクロロピロール、2, 3, 4, 5-テトラクロロピロール、2-アシルピロール等が挙げられ、金属としては、IA族、IIA族、IIIB族、およびIVB族から選択される。好ましい金属ピロリドとしては、リチウムピロリド、ナトリウムピロリド、カリウムピロリド、セシウムピロリド等が挙げられる。また、金属ピロリドの代りに、ピロール、およびピロール誘導体そのものを用いてもよい。

【0012】また、本発明においては、クロム触媒としてクロム塩およびアミンを用いることで、空気あるいは湿度に対して極めて不安定なクロム-ピロリル結合を有するクロム含有化合物を一旦合成分離する必要がない。従って、 $\alpha$ -オレフィンの低重合プロセスの他に該クロム含有化合物の製造工程、単離工程を経る必要がなく、さらには不安定な該化合物の貯蔵槽が不要であり、全体の製造プロセスにかかる建設費が安くなるという利点がある。

【0013】本発明においては、クロム塩あるいはクロム-ピロリル結合を含むクロム含有化合物を無機酸化物等の担体に担持して用いることもできるが、好ましくはそのような操作をせずに、単にアルキルアルミニウム化合物および/またはアミンと組み合わせるだけで用いるのがよい。本発明における $\alpha$ -オレフィンの低重合は、通常、炭化水素溶媒中で行われるが、クロム塩およびクロム含有化合物の濃度は、溶媒1リットルあたり0.1mg~5gであり、好ましくは1mg~2gである。

【0014】本発明の触媒系のもう一つの構成要素であ

5

るアミンは、1級または2級のアミン、1級または2級のアミンから誘導される金属アミド、およびこれらの混合物を総称してアミンと呼ぶこととする。1級アミンとしては、アンモニア、エチルアミン、イソプロピルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、アニリン、ナフチルアミン等が例示され、2級アミンとしては、ジエチルアミン、ジイソプロピルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジベンジルアミン、ビス(トリメチルシリル)アミン、モルホリン、イミダゾール、インドリン、インドール、ピロール、2, 5-ジメチルピロール、3, 4-ジメチルピロール、3, 4-ジクロロピロール、2, 3, 4, 5-テトラクロロピロール、2-アシルピロール、ピラゾール、ピロリジン等が例示される。1級または2級のアミンから誘導される金属アミドとしては、上で例示した1級又は2級のアミンとⅠA族、ⅡA族、ⅢB族、およびⅣB族から選択される金属との反応により得られるアミドであり、例えば、リチウムアミド、ナトリウムエチルアミド、カルシウムビス(エチルアミド)、リチウムジイソプロピルアミド、カリウムベンジルアミド、ナトリウムビス(トリメチルシリル)アミド、リチウムインドリド、ナトリウムピロラ

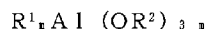


(式中、 $R^1$ および $R^2$ は、炭素数が通常1~15、好ましくは1~8の炭化水素基であって互いに同一であって異なってもよく、 $X$ はハロゲン原子を表し、 $m$ は $0 < m \leq 3$ 、 $n$ は $0 \leq n < 3$ 、 $p$ は $0 \leq p < 3$ 、 $q$ は $0 \leq q < 3$ のそれぞれの数であって、しかも $m+n+p+q=3$ である数を表す。)で示されるアルキルアルミニウム化合物が好ましく、例えば、



(式中、 $R^1$ は前記と同じ)で示されるトリアルキル★  
 $R^1_n A I X_{3-n}$

(式中、 $R^1$ および $X$ は前記と同じ。 $m$ は $1.5 \leq m < 3$ である。)で示されるハロゲン化アルキルアルミニウム☆



(式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は前記と同じ。 $m$ は $0 < m < 3$ 、好ましくは $1.5 \leq m < 3$ である。)で示されるアルコキ◆



(式中、 $R^1$ は前記と同じ。 $m$ は $0 < m < 3$ 、好ましくは $1.5 \leq m < 3$ である。)で示される水素化アルキルアルミニウム化合物等が挙げられる。具体的にはトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムヒドリド等が挙げられ、これらのアルキルアルミニウム化合物のうちトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムヒドリド等がより好ましい。

【0017】アルキルアルミニウム化合物の使用量は、 $0.1 \text{ mmol} / \text{クロム塩 g}$ 以上であるが、 $5 \text{ mmol} / \text{クロム塩 g}$ より大きくするのが活性、三量体の選択率が向上する点で好ましい。本発明において使用される2

6

\*ウムピロリジド、アルミニウムジエチルピロラド、エチルアルミニウムジピロラド、アルミニウムトリピロラド等が挙げられる。アミンとしては、2級のアミン、あるいは2級のアミンから誘導されるアミド、およびこれらの混合物が好ましく、具体的には、ピロール、2, 5-ジメチルピロール、3, 4-ジメチルピロール、3, 4-ジクロロピロール、2, 3, 4, 5-テトラクロロピロール、2-アシルピロール、およびアルミニウムピロラド、エチルアルミニウムジピロラド、アルミニウムトリピロラド、ナトリウムピロラド、リチウムピロラド、カリウムピロラド等が挙げられる。

【0015】アミンの使用量としては、クロム塩に対して $0.001$ 当量以上であれば良く、上限としては特に制限はないが、不必要に多量のアミンを使用する必要はない。好ましいアミンの使用量としては、クロム塩に対して $0.005$ 当量~ $1000$ 当量であり、さらに好ましくは $0.01$ 当量~ $100$ 当量の範囲が挙げられる。

【0016】本発明においては、以上のようなクロム塩とアミンとアルキルアルミニウム化合物とを組み合わせることにより $\alpha$ -オレフィンの低重合反応を行う。アルキルアルミニウム化合物としては、下記一般式

...(1)

※ $\leq q < 3$ のそれぞれの数であって、しかも $m+n+p+q=3$ である数を表す。)で示されるアルキルアルミニウム化合物が好ましく、例えば、

...(2)

★ルミニウム化合物、

...(3)

☆化合物、

...(4)

◆シアルミニウム化合物、

...(5)

個以下の脂肪族炭化水素置換基を有する芳香族炭化水素化合物における脂肪族炭化水素置換基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基等の鎖状あるいは脂環式炭化水素基が例示される。使用される炭化水素置換芳香族炭化水素化合物の具体例としては、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、 $o$ -キシレン、 $m$ -キシレン、 $p$ -キシレン、クメン、 $p$ -シメン、1, 4-ジブチルベンゼン、 $tert$ -ブチルベンゼン、1, 4-ジ- $tert$ -ブチルベンゼン、シクロヘキシルベンゼン、1, 4-ジシクロヘキシルベンゼン、メチルナフタレン、2, 6-ジメチルナフタレン、1, 5-ジメチルナフタレン等が挙げられる。

【0018】2個以下の脂肪族炭化水素置換基を有する

芳香族炭化水素化合物の添加量は、好ましくは仕込みの溶液量の0.1ppm以上、好ましくは10ppm以上、更に好ましく0.1%以上であり、上限としては、40%以下、好ましくは30%以下、さらに好ましくは20%以下の範囲である。

【0019】本発明においては、2個以下の脂肪族炭化水素置換基を有する芳香族炭化水素化合物を添加物として $\alpha$ -オレフィン、特にエチレンの低重合反応を行なうと、生成する $\alpha$ -オレフィンの純度が向上する。この理由については未だ推定の域をでないが、炭化水素置換芳香族炭化水素化合物が、クロム塩、アミン、およびアルキルアルミニウム化合物から調製されるクロム触媒に配位することにより、ヘキセン類に含まれる二重結合の位置異性体の生成が抑制されるため、1-ヘキセンの純度が向上するものと考えられる。また、本発明で用いる脂肪族炭化水素置換基を有する芳香族炭化水素化合物は、どのような方法で反応系内に添加してもかまわない。

【0020】本発明では、これらのクロム塩、アミン、およびアルキルアルミニウム化合物からなるクロム触媒が活性種となって $\alpha$ -オレフィンの低重合がおこるが、該クロム塩をアルキルアルミニウム化合物と前もって接触させることなく $\alpha$ -オレフィンおよび該クロム触媒を反応系に供給することが好ましい。そのためには、クロム塩とアルキルアルミニウム化合物とを、前もって物理的に接触させないのが最も確実な方法であって、具体的には、(1)アミンおよびアルキルアルミニウム化合物を含む溶液中に、 $\alpha$ -オレフィンおよびクロム塩を導入する、(2)クロム塩およびアミンを含む溶液中に、 $\alpha$ -オレフィンおよびアルキルアルミニウム化合物を導入する、(3)クロム塩を含む溶液中に、 $\alpha$ -オレフィン、アミンおよびアルキルアルミニウム化合物を導入する、(4)アルキルアルミニウム化合物を含む溶液中に、 $\alpha$ -オレフィン、クロム塩およびアミンを導入する、(5)クロム塩、アミン、アルキルアルミニウム化合物および $\alpha$ -オレフィンをそれぞれ同時に独立に反応系に導入する方法等が挙げられる。

【0021】クロム塩を、前もってアルキルアルミニウム化合物と反応させた場合、他の反応方法に比べ、 $\alpha$ -オレフィンの低重合反応活性が低くなる。この理由は未だ明らかではないが、クロム塩とアルキルアルミニウムを反応させた場合、クロム塩に配位している配位子と、アルキルアルミニウム化合物中のアルキル基との間で配位子交換反応が進行すると考えられるが、この際生成するアルキル-クロム化合物は、それ自身では不安定であり、アルキル-クロム化合物の分解還元反応が優先して進行し、その結果として低重合反応には不適当な脱メタル化が起こってしまうため、 $\alpha$ -オレフィンの低重合反応活性が低下するものと考えられる。

【0022】本発明における反応温度は0~250℃であるが、好ましくは0~150℃である。また、反応圧

力は常圧ないし250kg/cm<sup>2</sup>で行うが、100kg/cm<sup>2</sup>以下で十分である。本発明においては、脂肪族炭化水素溶媒を用いて低重合反応が実施され、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカリン等の直鎖状または脂環式の飽和炭化水素、5-デセン、6-ドデセン、シクロヘキセン、シクロオクテン等の鎖状または環状の不飽和炭化水素化合物が使用される。これらの溶媒のうち、直鎖状または脂環式の飽和炭化水素が好ましい。また、反応原料の $\alpha$ -オレフィンそのもの、あるいは反応の主原料以外の $\alpha$ -オレフィンを溶媒として用いることもできる。これらの $\alpha$ -オレフィンとしては、4から30の炭素数を有するものが使用されるが、常温で液状のものが特に好ましい。また、ここに例示した化合物の混合物を反応溶媒として用いても差し支えない。

【0023】本発明において用いられる原料の $\alpha$ -オレフィンは、置換、非置換の2~30の炭素原子を有するものである。具体例としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン等が挙げられる。特に本発明はエチレンの低重合に好適であり、高活性で高選択的に1-ヘキセンを得ることができる。

【0024】反応は回分式で実施できるが、活性の向上よりも製品の高い純度が要求される連続式で反応を実施する際にも本発明方法は効果的である。滞留時間としては、1分から20時間の範囲であるが、好ましくは0.5~6時間である。本発明の $\alpha$ -オレフィンの低重合においては、反応時に水素を共存させることができる。水素の共存により、活性、三量体選択率の向上が認められる点が好ましい。

【0025】

【実施例】以下に、実施例および比較例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

【0026】実施例1

150℃の乾燥器で加熱乾燥した300mlのオートクレーブを熱時に組み立て、真空窒素置換した。このオートクレーブには破裂板を備えた触媒フィード管を取り付けておいた。ヘプタン(47ml)、トリエチルアルミニウムのヘプタン溶液(0.4mmol、1ml)、ピロールのヘプタン溶液(1.3ml、0.0625mmol)、およびベンゼン(1ml、9.41mmol)をオートクレーブ胴側に仕込み、一方、触媒フィード管にクロム(III)2-エチルヘキサノエート(10mg、0.0208mmol)のヘプタン(1ml)溶液を仕込んだ。この時点では、クロム塩とトリエチルアルミニウムは、接触していない。オートクレーブを100℃に加熱し、次いで、100℃でエチレンを触媒フィード管より導入した。エチレン圧により破裂板が破裂し、クロム塩がオートクレーブ胴側に導入されエチレンの低重合が

開始した。エチレンを全圧が $35\text{ kg/cm}^2$ まで導入し、以後、全圧を $35\text{ kg/cm}^2$ に、反応温度を $100^\circ\text{C}$ に維持した。1時間後、エタノール圧入により反応を停止し、生成物をガスクロマトグラフで定量した。結果を表-2に示す。

#### 【0027】実施例2

ベンゼンをトルエン(1ml、9.41mmol)としたこと以外は実施例1と同様に反応を行った。

#### 実施例3

トルエンをオートクレーブ胴側に入れず、また、クロム(III)2-エチルヘキサノエート(10mg、0.0208mmol)のヘプタン溶液のかわりに、トルエン(1ml、9.41mmol)溶液を用いたこと以外は実施例2と同様に反応を行った。

#### 【0028】実施例4

トリエチルアルミニウムの使用量を0.8mmolとしたこと以外は実施例2と同様に反応を行った。

#### 実施例5

クロム塩をクロム(III)2-エチルヘキサノエートの代わりにクロム(III)アセチルアセトナート(10mg、0.028mmol)とし、ピロールの添加量を0.085mmolとし、トリエチルアルミニウムの使用量を0.57mmolとしたこと以外は実施例2と同様に反応を行った。

#### 【0029】実施例6

ベンゼンをm-キシレン(1.15ml、9.41mmol)としたこと以外は実施例1と同様に反応を行った。

#### 実施例7

クロム塩の使用量を5mgとし、ピロールを2,5-ジメチルピロール(3mg、0.0312mmol)とし、トリエチルアルミニウムの使用量を0.2mmolとし、反応温度を $90^\circ\text{C}$ としたこと以外は実施例2と同様に反応を行った。

#### 【0030】実施例8

トルエン添加量を5mlとし、ピロールを2,5-ジメチルピロール(5.95mg、0.0625mmol)とし、反応温度を $90^\circ\text{C}$ としたこと以外は実施例2と同様に反応を行った。

クロム触媒製造例(Cr化合物-1の製造)

NaH0.79g(16.5mmol)にTHF15mlを加え、THF5mlに溶解したピロール1.0ml(15mmol)を滴下した。室温で1時間攪拌した後、この溶液をTHF25mlに懸濁したCrCl<sub>3</sub>;

0.79g(5mmol)に滴下した。滴下後、20時間加熱還流した。沈澱を濾別した後、溶媒を留去した結果、黒色の粉末1.65gを得た。この粉末の各元素含有量は以下の通りであった。

Cr:6.5%, C:58.0%, H:6.6%, N:10.5%。

#### 【0031】実施例9

クロム化合物をクロム(III)2-エチルヘキサノエートの代わりにクロム触媒製造例で得られたCr化合物-1(10mg)とし、オートクレーブ胴側にピロールを仕込まなかったこと以外は実施例2と同様に反応を行った。

#### 実施例10

$150^\circ\text{C}$ の乾燥器で加熱乾燥した300mlのオートクレーブを熱時に組み立て、真空窒素置換した。このオートクレーブには破裂板を備えた触媒フィード管を取り付けておいた。ヘプタン(44ml)、トルエン(1ml、9.41mmol)、およびトリエチルアルミニウムのヘプタン溶液(0.4mmol、4ml)をオートクレーブ胴側に仕込み、一方、触媒フィード管にヘプタン(1ml)にスラリー化した、クロム触媒製造例で得られたCr化合物-1(10mg)を仕込んだ。水素を $3.5\text{ kg/cm}^2$ 導入し、オートクレーブを $100^\circ\text{C}$ に加熱した。次いで、 $100^\circ\text{C}$ でエチレンを触媒フィード管より導入した。エチレン圧により破裂板が破裂し、エチレン、クロム化合物、トリエチルアルミニウム、および水素が同時に接触しエチレンの低重合が開始した。エチレンを全圧が $40\text{ kg/cm}^2$ まで導入し、以後、全圧を $40\text{ kg/cm}^2$ に、反応温度を $100^\circ\text{C}$ に維持した。1時間後、エタノール圧入により反応を停止し、生成物をガスクロマトグラフで定量した。

#### 【0032】比較例1

ベンゼンを添加しないこと以外は実施例1と同様に反応を行った。

#### 比較例2

ベンゼンを添加せず、ピロールを2,5-ジメチルピロール(0.0625mmol)としたこと以外は実施例1と同様に反応を行った。

#### 比較例3

トルエンを添加しないこと以外は実施例9と同様に反応を行った。

#### 【0033】

#### 【表1】

表-1

No.		実施例						
		1	2	3	4	5	6	7
Cr化合物		Cr(2EHA) <sub>3</sub> <sup>1)</sup>	Cr(2EHA) <sub>3</sub> <sup>1)</sup>	Cr(2EHA) <sub>3</sub> <sup>1)</sup>	Cr(2EHA) <sub>3</sub> <sup>1)</sup>	Cr(acac) <sub>3</sub> <sup>2)</sup>	Cr(2EHA) <sub>3</sub> <sup>1)</sup>	Cr(2EHA) <sub>3</sub> <sup>1)</sup>
Cr化合物量	mg	10	10	10	10	10	10	5
アミン量	mmol	0.0625	0.0625	0.0625	0.0625	0.085	0.0625	0.0312 <sup>3)</sup>
Et3Al量	mmol	0.4	0.4	0.4	0.8	0.57	0.4	0.2
溶媒		ヘプタン	ヘプタン	ヘプタン	ヘプタン	ヘプタン	ヘプタン	ヘプタン
溶媒量	ml	50	50	50	50	50	50	50
芳香族化合物		ベンゼン	トルエン	トルエン <sup>4)</sup>	トルエン	トルエン	m-キシレン	トルエン
芳香族化合物添加量	ml	1	1	1	1	1	1.15	1
エチレン圧	kg/cm <sup>2</sup>	35	35	35	35	35	35	35
H <sub>2</sub> 量	kg/cm <sup>2</sup>	0	0	0	0	0	0	0
全圧	kg/cm <sup>2</sup>	35	35	35	35	35	35	35
反応温度	°C	100	100	100	100	100	100	99
反応時間	h	1	1	1	1	1	1	1

注 1) Cr(2EHA)<sub>3</sub> = クロム(Ⅲ)2-エチルヘキサノエート  
 2) Cr(acac)<sub>3</sub> = クロム(Ⅲ)アセチルアセトナート  
 3) 2,5-ジメチルピロールを用いた  
 4) トルエンは融媒フィード管に供給した

【0034】

【図2】



表-1 つづき

実 施 例			比 較 例		
8	9	10	1	2	3
Cr(2EHA) <sub>3</sub> <sup>1)</sup>	Cr化合物-1	Cr化合物-1	Cr(2EHA) <sub>3</sub> <sup>1)</sup>	Cr(2EHA) <sub>3</sub> <sup>1)</sup>	Cr化合物-1
10	10	10	10	10	10
0.0625 <sup>2)</sup>	0	0	0.0625	0.0625 <sup>2)</sup>	0
0.2	0.4	0.4	0.4	0.2	0.4
ヘプタン	ヘプタン	ヘプタン	ヘプタン	ヘプタン	ヘプタン
50	50	50	50	50	50
トルエン	トルエン	トルエン	—	—	—
5	1	1	0	0	0
35	35	35	35	35	35
0	0	3.5	0	0	0
35	35	40	35	35	35
90	100	100	100	100	100
1	1	1	1	1	1

【0035】

【表3】

表-2

No.		実 施 例					
		1	2	3	4	5	6
オレフィン生成量	g	6.94	6.25	6.44	9.03	9.64	5.96
組成分布	C4	18.8	8.3	22.5	15.00	5.1	18.9
	全 体	47.8	63.0	49.8	58.2	49.4	48.7
	C6	96.1	96.5	96.7	96.00	94.9	96.3
	1-Hexene純度	13.4	7.9	13.4	10.3	6	12.7
重 量 %	C8	19.3	19.1	13.8	15.4	22.6	18.6
	C10-C20	0.6	1.5	0.3	0.6	9.3	0.4
	C22-C30	0.1	0.4	0.2	0.5	7.7	0.5
触媒効率	PE	694	625	644	902	964	596
触媒活性	gオレフィン/g触媒・h	6430	5783	5960	8359	6470	5514

【0036】

【表4】

表-2 つづき

実 施 例				比 較 例		
7	8	9	10	1	2	3
4.55	5.23	2.8	4.56	7.33	26.95	1.94
56.8	57.9	17.5	13.9	10.5	10.1	20.6
32.1	29.8	57.9	64.9	61	60.3	55.6
96.5	98.3	95.1	94.8	92.6	90.1	92.6
7.3	8.5	9.4	8.4	8	5.9	10.3
3.5	3.6	12.1	10.7	18.9	23.5	10.3
0	0.05	0.4	0.4	0.8	0.2	0
0.1	0.2	2.7	1.7	0.8	0	2.8
909	523	280	456	733	2694	194
8420	4843	4308	7015	6791	24950	2980

【0037】

【発明の効果】本発明方法によれば、 $\alpha$ -オレフィン、特にエチレンを低重合させて、選択的に三量体を主体とした生成物、特に1-ヘキセンが高収率で得られ、かつ、高分子量重合体の生成を抑制することができる。特に、本発明方法を用いて、工業的に1-ヘキセンを製造

する場合、1-ヘキセンの純度が向上するので、蒸留等による1-ヘキセンの精製操作が容易になり、精製装置に要するコストを低減することができる。また、特に精密な精製操作を行わずに純度の高い製品が得られるので、工業的な利用価値が高い。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. <sup>6</sup>

C 0 8 F 4/69

10/00

C 1 0 G 50/00

// C 0 7 B 61/00

識別記号

MFG

庁内整理番号

6958-4H

3 0 0

F I

技術表示箇所

(72)発明者 青島 敬之

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三

菱化成株式会社総合研究所内